Über die Kondensation

von

Benzilsäure mit Salicylsäuremethylester.

Von

Dr. August Landtwing.

Über die Kondensation

von

Benzilsäure mit Salicylsäuremethylester.

Inaugural-Dissertation,

der

mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Universität Freiburg in der Schweiz

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

August Landtwing

aus Zug (Schweiz).

ACAD
LUGD BAT
BIBL

Freiburg (Schweiz)

St.-Paulus-Druckerei.

1906

Meiner lieben Mutter

und dem

Andenken meines teuren Vaters

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545315_0058

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. A. Bistrzycki in der Zeit vom November 1904 bis zum März 1906 im I. Chemischen Laboratorium der Universität Freiburg in der Schweiz ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle meinem hoch verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. A. Bistrzycki für die freundliche Anregung und liebevolle Unterstützung meinen tief gefühlten Dank auszusprechen.

EINLEITUNG.

In den letzten Jahren ist die Chemie der Chinonderivate außerordentlich erweitert worden durch die Darstellung von Abkömmlingen des sogenannten Methylenchinons (I) und des Chinols (II).

I.

Methylenchinon.

II.

Chinol.

Die diesen beiden Formeln entsprechenden einfachsten Körper sind zwar noch nicht bekannt, wohl aber viele Substitutionsprodukte derselben [1]. Da das Ziel der vorliegenden Arbeit in der Darstellung von substitutierten Carbonsäuren des Methylenchinons bestand, so erscheint es zweckmäßig, auf die Geschichte der Methylenchinone etwas näher einzugehen.

[1] Vgl. über Chinole: Meyer und Jacobson, Lehrbuch d. org. Chemie **II, 1,** 835 ff. Aschan, Alicyklische Verbindungen. Braunschweig, 1905. S. 832.

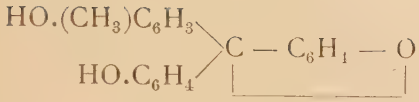
Als erstes bekannt gewordenes Methylenchinon dürfte die Rosolsäure zu betrachten sein, die allem Anscheine nach Friedlieb Ferdinand Runge [1] 1834 zuerst erhielt, als er Steinkohlenöl mit Kalkmilch schüttelte und die abfiltrierte wässerige Auflösung einige Stunden sieden ließ. Die anfangs farblose oder gelbliche Flüssigkeit färbte sich dabei dunkelrot durch die Bildung von rosolsaurem Kalk, der sich bei einiger Ruhe als hochrotes Pulver niederschlug und beim Behandeln mit Essigsäure in die freie Säure überging (S. 10). Die Zusammensetzung der letztern blieb lange Zeit unbekannt, noch länger ihre Konstitution, obschon die Säure von verschiedenen Seiten untersucht wurde [2]. Die nähere Schilderung der Art und Weise, wie die Natur der Rosolsäure allmählich erkannt wurde, kann hier unterbleiben, zumal die Geschichte der Rosolsäure gewissermaßen «als eine Komödie der Irrungen bezeichnet werden kann» [3]. Erwähnt sei nur, daß die heute (in modifizierter Form — siehe unten) gewöhnlich angenommenen Formeln der Rosolsäure und ihres niederen Homologen, des Aurins, von Caro und Graebe [4] aufgestellt worden sind:

[1] Poggend. Annal. **31,** 70 und 77.

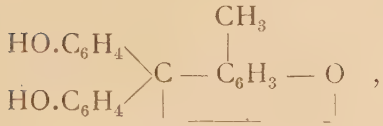
[2] Näheres in Fehlings Handwörterbuch d. Chemie, Bd. I, Art. Corallin, und in Roscoe-Schorlemmer's Lehrbuch der org. Chemie **3,** 938.

[3] Nietzki, Organische Farbstoffe, 5. Aufl. S. 174.

[4] Ber. d. D. chem. Ges. **11,** 1119 (1878).

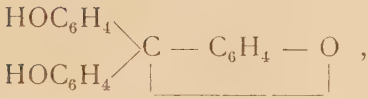


oder



,

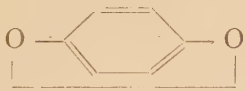
Rosolsäure ;



,

Aurin.

Diese Formeln entsprachen der damals üblichen Schreibweise des Chinonschemas :



.

Nachdem letzteres durch Fittig [1] als p-Diketon erkannt worden war :

,

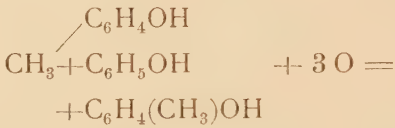
änderte Nietzki [2] die Formel des Aurins (und dementsprechend die der Rosolsäure) folgendermaßen ab :

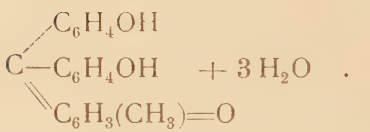
[1] Annal. d. Chem. **180,** 23 (1875).

[2] Chemie der organ. Farbstoffe, I. Aufl. S. 88 (1889). Vergl. dazu v. Baeyer u. Villiger, Ber. d. D. chem. Ges. **37,** 2850 (1904).

Danach erscheint das Aurin als ein Methylenchinon, in dem die beiden Wasserstoffatome der Methylengruppe durch zwei Oxyphenylgruppen ersetzt sind.

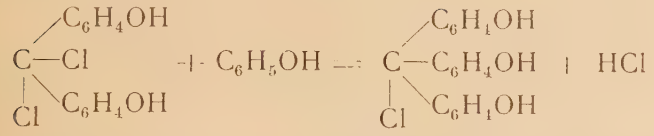
Den Vorgang, nach welchem die Rosolsäure aus rohem, kresolhaltigem Phenol zuerst dargestellt wurde, kann man folgendermaßen formulieren:





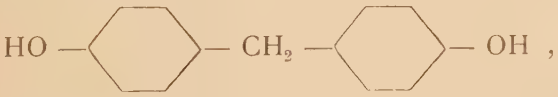
Sie erscheint demnach als ein inneres Anhydrid des zugehörigen Trioxycarbinols. Dieses selbst ist weder bei der Rosolsäure noch beim Aurin beständig. Es geht bei allen Synthesen, wo man seine Bildung erwarten sollte, durch Wasserabspaltung in das chinoide Produkt über. Gleiches gilt für eine Reihe von Substitutionsprodukten des Aurins, die man z. B. durch Kondensation von Formaldehyd mit Phenolen oder Oxysäuren erhalten kann. Auch bei der Synthese des Aurins aus p_2-Dioxy-diphenyl-dichlor-

methan [1] (sogenanntes Dioxybenzophenonchlorid) mit Phenol erhält man nicht das nach der Gleichung:



zu erwartende Trioxycarbinolchlorid, sondern unter Salzsäureabspaltung Aurin selbst.

Lange Jahre blieben einfachere Methylenchinone unbekannt. Erst in allerletzter Zeit gelang es Zincke und bald darauf Bistrzycki und ihren Mitarbeitern, einfachere Körper dieser Art darzustellen. Ersterer stieß auf bromierte Methylenchinone bei seinen eingehenden Untersuchungen über die Pseudobromide, jene hoch interessante Körperklasse, deren erster Vertreter 1895 von Auwers [2] entdeckt worden war. Als Zincke [3] und Krügener p_2-Dioxydiphenylmethan,

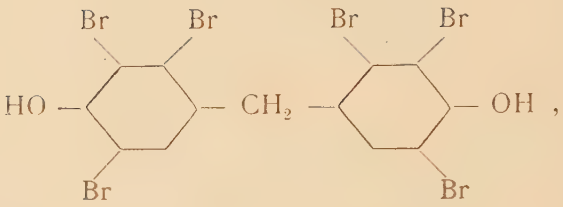


bromierten, erhielten sie zunächst ein Hexabromderivat,

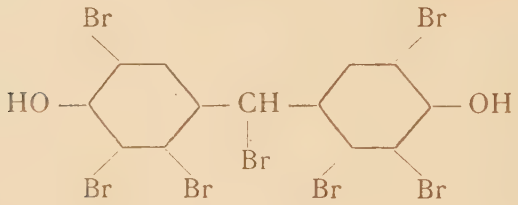
[1] Caro u. Graebe, Ber. d. D. chem. Ges. **11,** 1350 (1878).

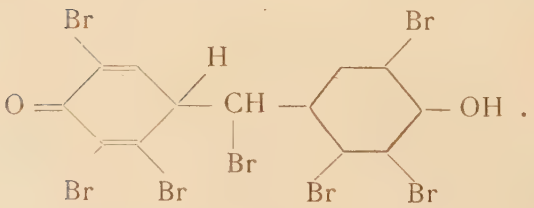
[2] Ber. d. D. chem. Ges. **28,** 2888 (1895). Vgl. die übersichtliche Zusammenstellung: « Über die Chemie der Pseudophenole und ihrer Derivate » von A. Werner, Chem. Zeitschrift **5,** 1 ff. (1906).

[3] Journal f. prakt. Chem. (N. F.) **58,** 444 (1898). Liebigs Annal. d. Chem. **320,** 152 (1902). **330,** 61 (1904).

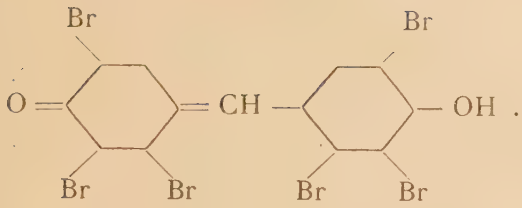


das beim Erhitzen mit Brom (im zugeschmolzenen Rohr) noch ein Atom davon aufnimmt, indem es in ein Heptabromid übergeht, welches der Reihe der Pseudobromide angehört und eine der beiden folgenden Formeln besitzen dürfte:

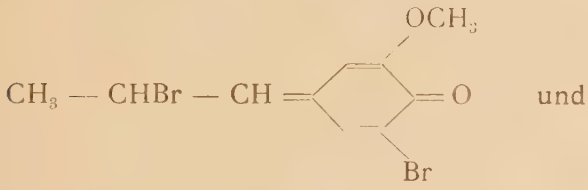




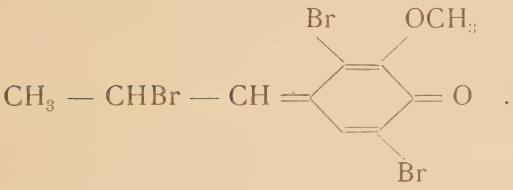
Löst man dieses Pseudoheptabromid in kaltem Aceton und fügt vorsichtig Wasser hinzu, so scheidet sich unter Bromwasserstoffabspaltung ein Methylenchinon, nämlich das Hexabromoxybenzylidenchinon, in roten Nädelchen ab:



Einfacher konstituiert sind zwei Methylenchinone, welche Zincke und Hahn [1] aus Pseudobromiden erhielten, die vom Isoeugenol derivieren :

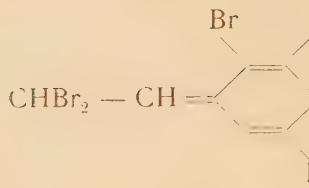


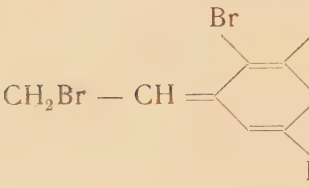
und

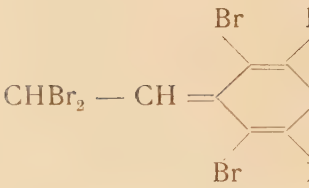


Noch einfachere Methylenchinone stellten bald darauf Zincke, Siebert und Reinbach [2] dar aus drei Pseudobromiden, die sich vom p-Äthyl phenol ableiten, nämlich drei Verbindungen von folgenden Formeln :

[1] Liebigs Ann. d. Chem. **320,** 155 (1901). **329,** 2 (1903).
[2] Liebigs Ann. d. Chem. **320,** 151, 177 (1901), **322,** 174 (1902).

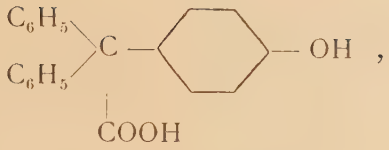




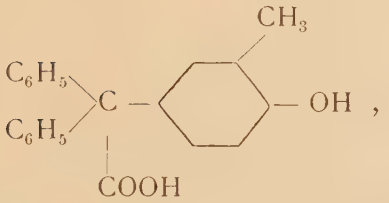


In allen diesen Fällen beruht die Bildung der chinoiden Körper auf einer Abspaltung von Bromwasserstoff und liefert halogenierte Methylenchinone. Halogenfreie Vertreter dieser Körperklasse gewann dann Bistrzycki mit Zurbriggen und Herbst, ausgehend vom p-Oxytriphenylcarbinol und einem seiner Homologen.

Diese Carbinole selbst ließen sich bequem darstellen, indem Benzilsäure zunächst mit Phenol bezw. o-Kresol unter Vermittlung von Zinntetrachlorid kondensiert wurde und die entstandenen Säuren :

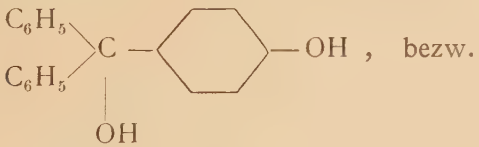


p-Oxytriphenylessigsäure,

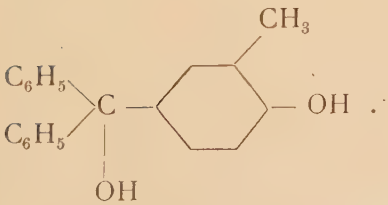


o-Kresolyldiphenylessigsäure,

in kalter konzentrierter Schwefelsäure gelöst wurden. Dabei spalteten diese Säuren quantitativ Kohlenoxyd ab unter Bildung der oben genannten Carbinole:



bezw.



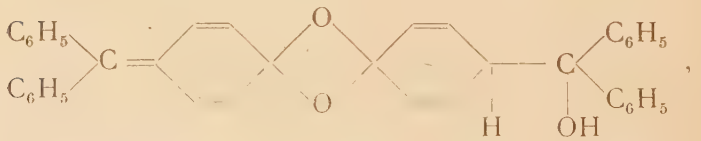
Der Versuch lag nahe, dieselben durch Erhitzen einer innern Anhydrisierung zu unterwerfen und auf

diesem Wege zu chinoiden Körpern zu gelangen, wie es z. B. das folgende Schema andeutet :

analog der oben genannten Anhydrisierung des Aurincarbinols. Bei dem o-Kresolderivat [1] ließ sich die Reaktion in der Tat ganz glatt ausführen ; dagegen wurde aus dem p-Oxytriphenylcarbinol zuerst ein Zwischenprodukt erhalten, indem aus zwei Molekülen des Carbinols zunächst nur ein Molekül Wasser abgespalten wurde (Bistrzycki und Herbst [2]).

$$2\,C_{19}H_{16}O_2 - H_2O = C_{38}H_{30}O_3 \ .$$

Erhitzt man indessen dieses Zwischenprodukt, das ein chinhydronartiger Körper ist, vielleicht von der Formel [3] :



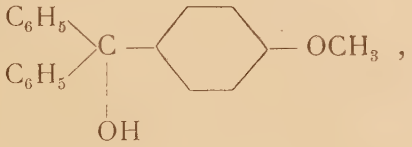
auf höhere Temperatur, so verliert es noch einmal

[1] Bistrzycki und Zurbriggen, Ber. d. D. chem. Ges. **36,** 2339 und 3562 (1903). Ausführlicher: Mitteilungen d. naturforschenden Ges. Freiburg (Schweiz), Sektion Chemie, **II,** 41 (1903).

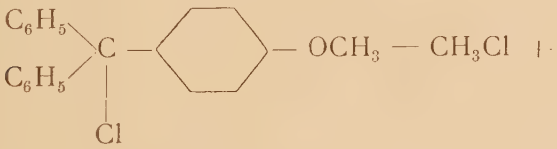
[2] Ber. d. D. chem. Ges. **34,** 3075 (1901).

[3] Bistrzycki, Mitteilungen d. naturforschenden Ges. Freiburg (Schweiz), Sektion Chemie, **II,** 68 (1905).

ein Molekül Wasser und geht in den chinoiden Körper über [1]. Letzteren hatten Bistrzycki und Herbst [2] schon vorher auf einem andern interessanteren Wege dargestellt, nämlich aus dem p-Methoxytriphenylcarbinol,



das sie seinerseits sowohl aus dem entsprechenden p-Oxycarbinol (S. 15) wie auch weit bequemer nach der Grignard'schen Methode aus Anissäuremethylester und Brombenzol erhalten hatten [3]. Dieses Methoxycarbinol führten sie in das entsprechende Carbinolchlorid über und erhitzten dieses, wobei Methylchlorid abgespalten wurde:



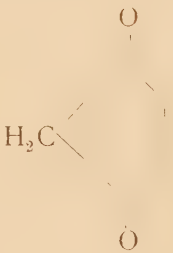
[1] v. Baeyer und Villiger, Ber. d. D. chem. Ges. **36,** 2779 und 2793 (1903), sowie Auwers und Schröter, Ber. d. D. chem. Ges. **36,** 3253 (1903).

[2] Ber. d. D. chem. Ges. **36,** 2333 (1903).

[3] Nach einer Vorschrift von v. Baeyer und Villiger, Ber. d. D. chem. Ges. **35,** 3027 (1902).

Der so erhaltene chinoide Körper müßte nach der Zincke'schen Nomenklatur als Diphenylmethylenchinon bezeichnet werden; allein Bistrzycki und Herbst acceptierten diese Bezeichnungsweise nicht, weil sie weder einwandfrei gebildet, noch für die Ableitung von Namen der Derivate besonders geeignet sei. In der Tat erscheint es nicht zweckmäßig, den Grundkörper von der Formel

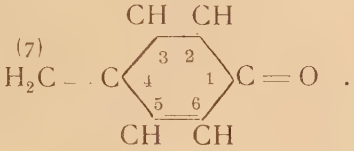
Methylenchinon zu benennen, da er kein wahres Chinon (p-Diketon) ist, sondern nur noch ein Sauerstoffatom enthält. Jedenfalls steht der Name mit den üblichen Nomenklaturprinzipien nicht im Einklang, nach welchen man unter Methylenchinon eine Verbindung von der Formel



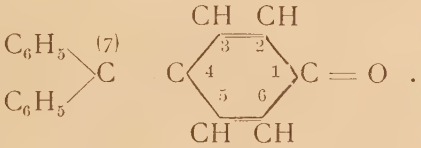
verstehen sollte[1] (analog Chlorchinon, Nitrochinon). Bistrzycki und Herbst schlugen daher vor, den obigen hypothetischen Grundkörper Chinomethan

[1] Derartige Verbindungen sind allerdings noch nicht dargestellt worden; doch erscheint ihre Darstellung nicht undenkbar.

zu nennen und bezeichneten in seinem Formelschema die einzelnen Atome in nachstehender Weise:



Das chinoide Anhydrisierungsprodukt des p-Oxytriphenylcarbinols nannten sie demnach 7,7-Diphenylchinomethan,



Diese Verbindung darf als Stammsubstanz der Auringruppe ein besonderes Interesse beanspruchen. v. Baeyer und Villiger benutzten sie als Ausgangspunkt für die theoretische Benennung der ganzen Fuchsingruppe und gaben ihr zu diesem Zwecke den kürzeren Namen p-Fuchson [1].

Nach der gleichen Methode, nach der Bistrzycki und Herbst das p-Fuchson zuerst erhalten hatten (durch Abspaltung von Methylchlorid), stellten Bistrzycki und Tarczyński [2] ein 7,7-Diphenyl-2-methoxychinomethan her:

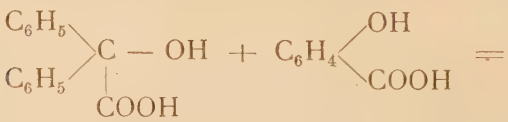
[1] Ber. d. D. chem. Ges. **37,** 2856 u. 3209 (1904).

[2] Vergl. Tarczyński, Inaugural-Dissert. Freiburg (Schweiz), 1904, S. 48.

das aber noch leichter durch Anhydrisierung des zugehörigen Carbinols erhalten werden kann [1]. Außer diesem methoxylierten p-Fuchson, dem entsprechenden Oxyfuchson [2] und dem Methylfuchson von Bistrzycki und Zurbriggen (S. 16), sowie einem Dibrom-p-Fuchson [3] waren weitere, nur im chinoiden Kern substitutierte Derivate des p-Fuchsons nicht bekannt.

Zweck der vorliegenden Arbeit war nun, eine Fuchsoncarbonsäure sowie Abkömmlinge derselben darzustellen und näher zu untersuchen. Der Weg, auf dem man hoffen durfte, zu diesen Körpern zu gelangen, war durch die Untersuchungen von Bistrzycki und seinen Mitarbeitern (Nowakowski, Herbst, Zurbriggen) vorgezeichnet.

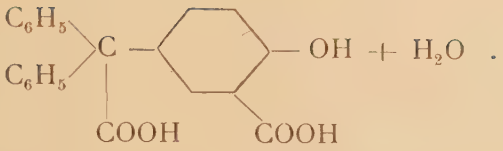
Es sollte zunächst Benzilsäure mit Salicylsäure kondensiert werden, wobei die durch die folgende Gleichung angedeutete Reaktion zu erwarten war:



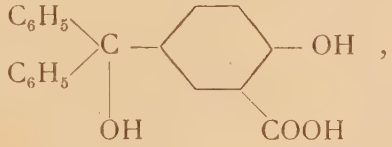
[1] Ebenda S. 51.

[2] F. Sachs u. Thonet, Ber. d. D. chem. Ges. **37,** 3380 (1904).

[3] Auwers u. Schröter, Ber. d. D. chem. Ges. **36,** 3238 (1903): vergl. Bistrzycki und Herbst, ebenda **34,** 3078 (1901); **36,** 3569 (1903).

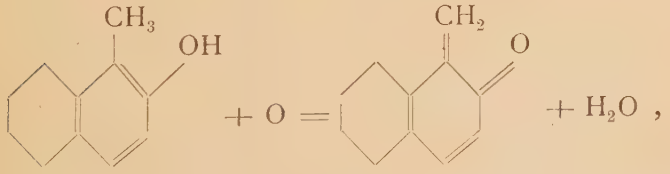


Aus der so gebildeten Dicarbonsäure sollte durch Lösen in konzentrierter Schwefelsäure Kohlenoxyd abgespalten und das entstehende Carbinol,



zu einer chinoiden Carbonsäure anhydrisiert werden. Inwieweit dies gelungen ist, wird im experimentellen Teile ausgeführt werden.

Vorher aber mögen noch die interessanten Untersuchungen von Fries und Hübner[1] Erwähnung finden, denen es ganz neuerdings gelungen ist, Ortho-Methylenchinone, darunter ein halogenfreies, herzustellen und zwar durch Einwirkung von salpetriger Säure auf eine Lösung von 1-Methyl-2-Naphtol in Eisessig. Die Reaktion kann als ein Oxydationsvorgang gedeutet werden:



[1] Ber. d. D. chem. Ges. **39,** 437 und 446 (1906).

verläuft aber wahrscheinlich komplizierter. Die genannten Autoren nennen das erhaltene chinoide Produkt 1,2-Naphtomethylenchinon oder — nach einem Vorschlag von P. Jacobson — β-Naphtochinon-1-methid. Letzterer Name, der analog der Bezeichnung Chinonimid gebildet ist, dürfte nach den obigen Erörterungen (S. 18) vorzuziehen sein. Im Sinne der Nomenklatur von Bistrzycki und Herbst wäre die Verbindung als 2-Naphtochino-1-methan zu bezeichnen.

EXPERIMENTELLER TEIL

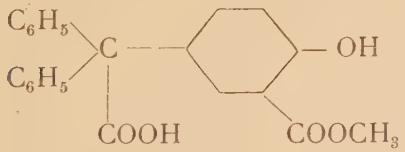
Die Ausgangsmaterialien

zu der nachstehenden Untersuchung, nämlich die Benzilsäure und der Salicylsäuremethylester, entstammten der chemischen Fabrik von C. A. F. Kahlbaum, Berlin.

Benzilsäure und Salicylsäuremethylester.

4-Oxy-3-carboxmethyl-triphenylessigsäure,

Form I,



Ein Versuch, freie Salicylsäure mit Benzilsäure in Benzollösung unter Vermittlung von Zinntetrachlorid zu kondensieren, zeigte, daß eine Reaktion zwar eintrat; aber das isolierte Produkt erwies sich als so schwer krystallisierbar, daß vorgezogen wurde, die Kondensation mit dem Salicylsäuremethylester

vorzunehmen, der eine sehr leicht krystallisierende Substanz ergab [1].

3 g Benzilsäure (1 Molekül) und 2 g Salicylsäuremethylester (1 Molekül) werden mit 20 ccm Benzol zum Sieden erhitzt, wobei vollständige Lösung eintritt. Nun werden 3,8 g Zinntetrachlorid (1 $^1/_4$ Molekül) in kleinen Anteilen zugefügt. Unter Aufschäumen nimmt das Gemisch alsbald eine orangegelbe Färbung an, deren Nuance allmählich dunkler wird. Nach $^1/_4$-stündigem Kochen auf dem Wasserbade ist die Reaktion beendet. Um die Hauptmenge des Zinntetrachlorides zu entfernen, wird die erkaltete Mischung zunächst zwei Mal mit wenig Wasser durchgeschüttelt, worauf der hinterbliebenen Benzolschicht die gebildete Säure durch Schütteln mit Natriumcarbonatlösung entzogen wird. Die nur wenig getrübte alkalische Schicht wird abfiltriert und mit stark verdünnter Salzsäure übersättigt. Es scheidet sich ein gut filtrierbarer, weißer Niederschlag ab, der abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und auf porösem Porzellan getrocknet wird. Beim Umkrystallisieren aus einer geringen Menge Methylalkohol unter Zusatz von Wasser wird er in Form von Täfelchen erhalten. Die Verbindung schmilzt, rasch erhitzt, gewöhnlich bei 167°, wird dann wieder fest und schmilzt abermals bei 202°. Bei langsameren Erhitzen ist der erste Schmelzpunkt oft weniger deutlich zu beobachten, weil die Substanz überhaupt nicht ganz

[1] Selbstverständlich ist es nicht ausgeschlossen, daß auch die Salicylsäure selbst unter geeigneten Umständen ein gut krystallisierbares Produkt liefert.

klar schmilzt. Die Verbindung ist eine ausgesprochene Säure, die sich in kalter, verdünnter Sodalösung sofort klar löst. Die weiteren Löslichkeitsverhältnisse werden unten (S. 29) besprochen. Mit konzentrierter Schwefelsäure übergossen, geht sie bei gewöhnlicher Temperatur mit orangeroter Farbe unter starker Gasentwicklung in Lösung.

Die Ausbeute, in der die Verbindung erhalten wird, ist befriedigend. 15 g Benzilsäure liefern etwa 20 g Rohprodukt oder 14 g des reinen, einmal umkrystallisierten Körpers.

Nach dem Trocknen bei 80° bis zur Gewichtskonstanz lieferte die Verbindung folgende Analysenzahlen:

I. 0,1494 g Substanz gaben
0,3978 g Kohlendioxyd und
0,0712 g Wasser.

II. 0,1572 g Substanz gaben
0,4196 g Kohlendioxyd und
0,0746 g Wasser.

	Gefunden:		Berechnet für $C_{22}H_{18}O_5$:
	I.	II.	
C	72,61 %	72,80 %	72,92 %
H	5,29 %	5,27 %	4,97 %

Ganz ähnliche Prozentzahlen ergab die Analyse einer lufttrockenen Probe:

0,1672 g Substanz lieferten
0,4452 g Kohlendioxyd und
0,0770 g Wasser.

Gefunden :	Berechnet für $C_{22}H_{18}O_5$:
C 72,61 %	72,92 %
H 5,11 %	4,97 %

An einer andern lufttrockenen Substanzmenge wurde überdies festgestellt, daß sie bei längerem Erhitzen auf 85° keinen Gewichtsverlust erlitt und nicht verwitterte. Die so erhaltene Verbindung ist also frei von Krystallwasser und von Krystallalkohol.

Wird das Rohprodukt dagegen aus Benzol unter Zusatz von wenig Ligroin umkrystallisiert, so scheidet es sich in zugespitzten, prismatischen, wetzsteinähnlichen Krystallen aus, die ein $^1/_2$ Molekül Krystallbenzol enthalten. Sie verlieren dasselbe, indem sie verwittern, bis 85° und schmelzen dann bei 202°.

0,4828 g Substanz gaben
0,0462 g Benzol.

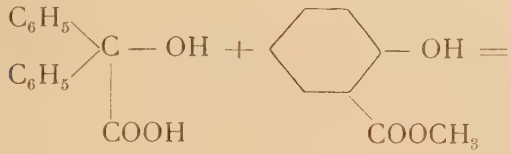
Gefunden :	Berechnet für $C_{22}H_{18}O_5 + {}^1/_2C_6H_6$:
9,56 % Benzol	9,73 % Benzol

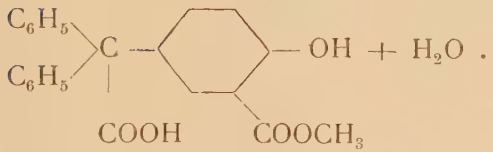
Die Analyse der lufttrockenen Krystalle führte zu folgenden Zahlen :

0,1595 g Substanz gaben
0,4364 g Kohlendioxyd und
0,0788 g Wasser.

Gefunden :	Berechnet für $C_{22}H_{18}O_5 + {}^1/_2C_6H_6$:
C 74,62 %	74,81 %
H 5,48 %	5,23 %

Die Analysen zeigen also, daß eine Substanz von der erwarteten Zusammensetzung vorliegt. Ihre Entstehung kann — in Analogie mit den bisher bekannten Kondensationen der Benzilsäure mit den verschiedenen Phenolen — durch folgende Gleichung ausgedrückt werden :





Der Eingriff des Benzilsäurerestes in die Parastellung zum Phenolhydroxyd entspricht der allgemeinen Erfahrung bei derartigen Kondensationen.

Zerreibt man die Krystalle der Substanz in einem Glasmörser, so bemerkt man bei völliger Dunkelheit ein deutliches Leuchten, « Triboluminescenz [1] ».

Das spezielle Interesse der vorliegenden Substanz liegt in ihrem Verhalten beim Schmelzen. Um festzustellen, ob dabei eine chemische Veränderung stattfindet, wurde die zum zweiten Male geschmolzene Substanz näher untersucht. Zur leichteren Bezeich-

[1] Über Triboluminescenz vergl. z. B. Bistrzycki und Gyr, Ber. d. D. chem. Ges. **37,** 3697, Anmerkung 3 (1904), sowie Krafft, Zeitschr. f. angew. Chem. **18,** 862-863 (1905).

nung soll die ursprünglich erhaltene, bei 167° schmelzende Substanz als Form I, die vom Schmelzpunkt 202° als Form II bezeichnet werden.

Isomere Verbindung (Form II).

1 g der obigen Säure (I) wurde in einem Reagenzglas im Schwefelsäurebade langsam bis zum Schmelzen erhitzt. Die beim Erkalten erstarrte Masse wurde in wenig Methylalkohol aufgenommen. Aus der mit Wasser bis zur schwachen Trübung versetzten Lösung schieden sich nach einigem Stehen zu Drusen vereinigte, farblose, flache Prismen aus, die nunmehr sofort bei 202° schmolzen, ohne vorher irgend welche Veränderung zu zeigen.

Zur Analyse wurde die Substanz erst im Vakuum über Chlorcalcium, dann bei 80° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

I. 0,1370 g Substanz gaben
0,3675 g Kohlendioxyd und
0,0654 g Wasser.

II. 0,1284 g Substanz gaben
0,3428 g Kohlendioxyd und
0,0595 g Wasser.

	Gefunden:		Berechnet für $C_{22}H_{18}O_5$:
	I.	II.	
C	73,16 %	72,81 %	72,92 %
H	5,30 %	5,14 %	4,97 %

Die Analyse zeigt also, daß die Substanz II mit I gleich zusammengesetzt ist.

Vor allem mußte nun festgestellt werden, ob beide Substanzen wirklich von einander verschieden wären. Gegen die Annahme, daß I vielleicht nur eine etwas verunreinigte und deshalb tiefer schmelzende, im wesentlichen aber mit II identische Substanz wäre, spricht die Beobachtung, daß I jedes Mal, wenn sie überhaupt erhalten wurde, (siehe S. 38) den gleichen Schmelzpunkt aufwies und jedes Mal nach dem ersten Schmelzen wieder fest wurde. Zur weiteren Feststellung der Verschiedenheit wurden die Löslichkeitsverhältnisse beider Substanzen mit einander verglichen. Bei dieser Gelegenheit wurde bemerkt, daß I auch beim Umkrystallisieren aus Eisessig in II übergeht.

Löslichkeitsversuche,

angestellt mit 0,05 g der fein gepulverten Substanzen.

Form I.	Form II.
In Alkohol von 93 Vol. %	
Heiß leicht löslich in 0,4 ccm.	Heiß leicht löslich in 0,4 ccm.
Chloroform.	
In 0,4 ccm leicht löslich in der Kälte.	In 0,8 ccm in der Handwärme löslich.
Eisessig.	
Heiß leicht löslich in 0,4 ccm.	Heiß leicht löslich in 0,4 ccm.

Form I.	Form II.
Ligroin.	
In kochendem Ligroin sehr schwer löslich.	Ebenfalls in kochendem Ligroin sehr schwer löslich.
Aceton.	
In der Kälte sehr leicht löslich.	Ebenfalls in der Kälte sehr leicht löslich.
Benzol.	
Heiß leicht löslich in 0,4 ccm.	Heiß erst in 1 ccm löslich.

Deutlicher noch wird die verschiedene Löslichkeit in Benzol bei Anwendung von je 0,576 g Substanz.

0,576 g in 2 ccm heiß leicht löslich.	0,576 g erst in 8 ccm heiß löslich.

Krystallformen.

Aus Alkohol.	
Aggregate von langgestreckten Täfelchen.	Meist zu Bündel vereinigte, mikroskopische Nadeln.
Chloroform.	
Beim Verdunsten dichte Aggregate von kleinen, langgestreckten Täfelchen.	Beim Verdunsten Aggregate von länglichen, flachen Prismen.

Eisessig.

Ganz wie ⟶	Farblose, vierseitige, langgestreckte Prismen oder Täfelchen. Oberfläche fast ein Rechteck.

Ligroin.

Beim Erkalten krystallisieren kleine, nicht gut ausgebildete Täfelchen (Rhomben).	Beim Erkalten krystallisiert nichts aus.

Aceton.

Beim Verdunsten flache, zugespitzte Prismen.	Beim Verdunsten Aggregate von sehr kleinen flachen Prismen.

Benzol.

Ziemlich dicke Täfelchen, teilweise mit abgestumpften Ecken.	Täfelchen oder flache Prismen. Erscheint nicht ganz einheitlich.

Die verschiedenen Löslichkeiten in Benzol und Ligroin sprechen für die Verschiedenheit von I und II.

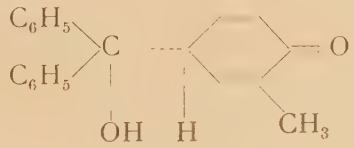
Das Lösungsmittel, in welchem die Kondensation ausgeführt wurde, konnte zu einem Bedenken bezüglich der Reinheit der Substanz Anlaß geben. Bistrzycki und Mauron haben festgestellt, daß sich Benzilsäure auch mit Benzol selbst bei Gegenwart von Zinntetrachlorid kondensieren kann, unter Bildung von Triphenylessigsäure. Um nun den Verdacht aus-

zuschließen, daß die Verbindung mit letzterer Säure verunreinigt sei, wurde die Kondensation von Benzilsäure mit Salicylsäuremethylester in Chloroform- und in Kohlenstofftetrachloridlösung wiederholt. In beiden Fällen erwies es sich nötig, zur Herbeiführung der Reaktion längere Zeit (3/4 Stunden) zu erhitzen; aber auch dann war die Ausbeute eine viel schlechtere als in Benzollösung. In Chloroformlösung lieferten 2 g Benzilsäure ein Produkt, das, aus Methylalkohol umkrystallisiert, 0,2 g wog und direkt bei 202° schmolz, ohne vorherige Veränderung in der Nähe von 167°. Bei Anwendung von Tetrachlorkohlenstoff erhielt man 0,7 g des Körpers II (gleichfalls nach einmaligen Umkrystallisieren aus Methylalkohol). — Bemerkenswert ist, daß in diesen Lösungsmitteln die Verbindung I nicht entsteht. Doch spricht die Gleichheit des Schmelzpunktes mit dem aus Benzollösung erhaltenen Körper II dafür, daß derselbe mit Triphenylessigsäure nicht verunreinigt war.

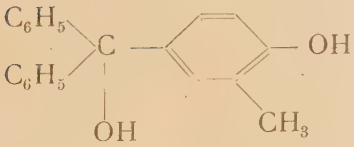
Es handelte sich jetzt darum, die Natur dieser Verschiedenheit aufzuklären. Bistrzycki und Herbst[1] hatten gefunden, daß das Produkt, welches aus der o-Kresolyldiphenylessigsäure beim Lösen in konzentrierter Schwefelsäure durch Kohlenoxydabspaltung entsteht, gleichfalls in zwei Formen auftritt. Die sogenannte α-Form fällt beim Eingießen der schwefelsauren Lösung in Wasser direkt aus, ist gelb, zeigt nach zweimaligem Umkrystallisieren aus 50 prozentiger Essigsäure den Schmelzpunkt 107 bis

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **36**, 3566 (1903).

108° und spaltet beim Erwärmen auf 55—60° langsam Wasser ab. In normaler Kalilauge löst sie sich nur langsam. Die sogenannte β-Form dieses Carbinols entsteht, wenn man die α-Form unter Erwärmen in normaler Kalilauge löst, die erkaltete Lösung mit sehr verdünnter Essigsäure vorsichtig ansäuert oder besser durch Einleiten von Kohlendioxyd übersättigt und den ausfallenden Niederschlag aus Benzol mehrfach umkrystallisiert. Sie ist farblos, schmilzt bei 148—149°, spaltet bei längerem Erwärmen auf 100° kein Wasser ab und löst sich, fein gepulvert, in normaler Kalilauge fast augenblicklich. Beim Umkrystallisieren aus heißem Eisessig unter Zusatz von Wasser wird die β- in die α-Form zurückverwandelt. Die genannten Autoren vermuten, daß diesen beiden Isomeren folgende Formeln zukommen :

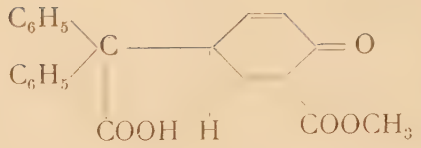


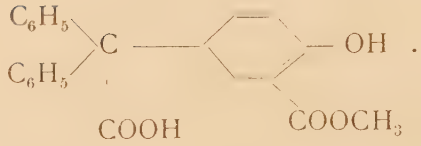
α-Form.



β-Form.

Es schien deshalb möglich, daß die obigen Körper I und II analoge Formeln besäßen :

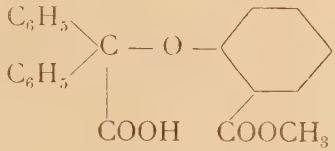
a)  und

b)  .

Zwar spricht dagegen die Beobachtung, daß in diesem Falle beide Verbindungen absolut farblos sind, während ein Körper der Formel *a)* schwach gelblich gefärbt sein sollte. Immerhin wurde versucht, ob sich die Verbindung II in I nicht in ähnlicher Weise verwandeln ließe, wie das obige α-Carbinol in die β-Form. Zu diesem Zwecke wurden beide Verbindungen in $^1/_2$-normaler Kalilauge gelöst und durch langsames Übersättigen mit etwa $^1/_2$-normaler Essigsäure unter Kühlung wieder gefällt. Die erhaltenen Niederschläge wurden auf porösem Porzellan getrocknet und auf ihre Schmelzpunkte untersucht. Umkrystallisation wurde unterlassen, um dadurch nicht etwa eine Umlagerung hervorzurufen. Leider ließ sich aus den Schmelztemperaturen kein sicherer Schluß ziehen, weil keiner der Niederschläge einen scharfen, einheitlichen Schmelzpunkt aufwies.

Da die letzteren Versuche über die Natur der Verschiedenheit von I und II keinen Aufschluß gegeben hatten, wurde ein anderes Experiment angestellt. Es erschien nicht unmöglich, daß die Form I nicht das

erwartete Triphenylessigsäure-Derivat, sondern einen ätherartigen Körper von der Formel



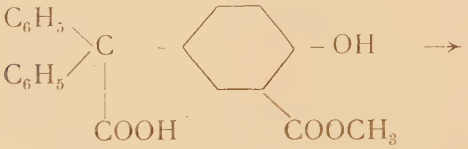
vorstellte, welcher sich beim Erhitzen erst in den gewünschten Abkömmling der Triphenylessigsäure umlagere. Es wurde deshalb die Verbindung I längere Zeit mit rauchender Salzsäure durchgeschüttelt, (im Apparat von Maull [1]) in der Hoffnung, dadurch eine Spaltung des vermeintlichen Äthers in Salicylsäure (-methylester) und Diphenylchloressigsäure, die dabei eventuell in Benzilsäure übergehen konnte, herbeizuführen. Erwärmt wurde zunächst nicht, um eine Verseifung des Esters zu vermeiden. Nach längerem Schütteln wurde die ungelöste Substanz abfiltriert, in verdünnter Sodalösung aufgenommen, mit verdünnter Salzsäure gefällt und aus Methylalkohol umkrystallisiert. Die Verbindung erwies sich jetzt durch den Schmelzpunkt 202° als Form II. Das Schütteln mit Salzsäure hatte eine Überführung von I in II bewirkt. Deshalb erübrigte es sich, den Versuch in der Wärme zu wiederholen. Spaltungsprodukte waren nicht nachweisbar.

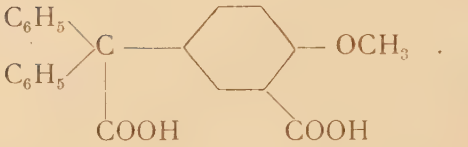
Endlich wurde die Möglichkeit erwogen, daß beim Erhitzen der Form I eine Umlagerung eingetreten wäre, analog dem Übergang von Natrium-

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **27**, 1732 (1894).

Salicylsäurephenylester (Natrium-Salol) in phenylsalicylsaures Natron :

, bezw.





Zur Prüfung dieser Annahme wurden beide Formen in die Silbersalze übergeführt.

Es ergab sich (S. 38), daß in beiden Fällen Monosilbersalze entstanden waren. Die salolartige Umlagerung war demnach nicht eingetreten.

Weiter wurden Beobachtungen darüber angestellt, ob etwa beim Übergang der Form I in II durch Schmelzen eine erhebliche Wärmeentwicklung eintrete, wie sie z. B. bei der durch rasches Erhitzen bewirkten Umlagerung von Benzaldoxim-o-carbonsäureanhydrid zu Phtalimid nachgewiesen worden ist [1] :

[1] Allendorf B. **24,** 2347 (1891). Vergl. C. Liebermann, Ber. d. D. chem. Ges. **19,** 2924 (1886) und **25,** 89 (1892).

2 g der Säure I wurden deshalb vorsichtig zum Schmelzen erhitzt, während ein Thermometer direkt in die Substanz eingesenkt war. Es wurde aber beim Schmelzen und Wiedererstarren der Substanz keine Temperatursteigerung beobachtet.

Nun wurde ein Kondensationsversuch zwischen Benzilsäure und Salicylsäureäthylester unternommen, um zu erfahren, ob auch in diesem Falle ein Produkt erhalten würde, das beim Schmelzen wieder erstarren und bei weiterem Erhitzen abermals schmelzen würde. Das war indessen nicht der Fall, sondern das erhaltene Äthylderivat schmolz bei 171—173° und blieb bei höherer Temperatur flüssig.

Das Ergebnis dieser eingehenden Untersuchung beider Formen gestattet keinen bestimmten Schluß auf die vermeintliche strukturelle Verschiedenheit derselben. Es ist vielleicht wahrscheinlicher, daß in ihnen zwei Formen vorliegen, die vergleichbar sind den beiden Modifikationen des Benzophenons [1] (Schmelzpunkt 26 und 49°), oder der Monochloressigsäure [2] (Erstarrungspunkt 56 und 61°), oder des Diphenyl-β-naphtylmethans [3] (Schmelzpunkt 134° und 149°).

[1] Schaum u. Schönbeck, Chem. Centrbl. (1902) **II,** 339.
[2] Pickering und W. H. Perkin sen., Chem. Soc. (1895), **67,** 665 und 670.
[3] Lehne, Ber. d. D. chem. Ges. **13,** 359 (1880).

Schließlich soll hervorgehoben werden, daß die Form I der Säure (S. 33) nicht immer entsteht. Im Laufe der Untersuchung wurde sie zunächst wiederholt ohne weiteres erhalten, später in einer Reihe von Versuchen mit den gleichen Ausgangsmaterialien und unter den gleichen Bedingungen nicht mehr, endlich — immer unter den gleichen Bedingungen — wurde sie plötzlich und in wiederholten Kondensationen abermals erhalten, so daß an ihrer Existenz kein Zweifel besteht.

Silbersalz.

0,5 g der obigen Säure (Form I oder II) wurden in möglichst wenig Ammoniak gelöst und das überschüssige Ammoniakgas durch Einleiten eines kohlendioxydfreien Luftstromes vertrieben. Die Lösung wurde dann filtriert und mit Silbernitratlösung in geringem Überschuß versetzt. Der entstandene weiße Niederschlag wurde gut ausgewaschen und auf porösem Ton getrocknet, der vorher sorgfältig abgerieben und mit Äther abgespült war.

Die Analysen der im Vakuum getrockneten Salze ergaben :

Bei Form I aus 0,1070 g Substanz
0,0246 g Silber.

Bei Form II aus 0,2094 g Substanz
0,0474 g Silber.

	Gefunden :		Berechnet für $C_{22}H_{17}O_5Ag$:
	I.	II.	
Ag	22,99 %	22,63 %	23,02 %

Kohlenoxydabspaltung

aus der 4-Oxy-3-carboxmethyl-triphenylessigsäure.

Mit Rücksicht auf die Fähigkeit der triarylierten Essigsäuren, unter der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure besonders leicht Kohlenoxyd abzuspalten, wurde nun auch die 4-Oxy-3-carboxmethyl-triphenylessigsäure (Form I) dieser Reaktion unterworfen. Schon ein qualitativer Versuch ergab bei gewöhnlicher Temperatur ein starkes Entweichen von Kohlenoxyd. Die quantitative Untersuchung wurde folgendermaßen ausgeführt:

In ein Rundkölbchen von besonderer Form, an welches ein Ableitungsrohr angeschmolzen ist, wird eine abgewogene Menge der obigen Säure gebracht. Das Kölbchen wird durch einen dreifach durchbohrten Gummipfropfen geschlossen, der ein Gasleitungsrohr, einen Hahntrichter mit konzentrierter Schwefelsäure und ein Thermometer trägt. An das Kölbchen wird zunächst ein Gefäß mit gesättigter Natriumbikarbonatlösung, dann ein Schiff'sches Azotometer dicht angefügt. Nachdem aus dem ganzen Apparat die Luft mittels eines trockenen Kohlendioxydstromes (entwickelt durch Erwärmen von Natriumbikarbonat) verdrängt worden ist, läßt man etwa 30 ccm konzentrierte Schwefelsäure auf die Substanz fließen. Sofort beginnt bei gewöhnlicher Temperatur eine starke Entwicklung von Kohlenoxyd, welches im Azotometer aufgefangen wird. Die Flüssigkeit färbt sich zuerst gelb und nimmt schließ-

lich eine orangegelbe Nuance an. Die Hauptmenge des Kohlenoxydes entwickelt sich bei Zimmertemperatur. Durch Erwärmen auf 50° wird die Reaktion vollendet.

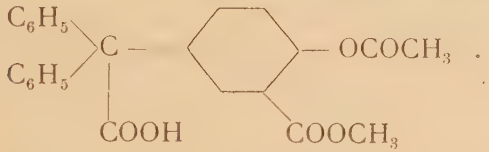
0,2425 g Substanz lieferten
17,7 ccm feuchtes Kohlenoxyd bei
21° und 708 mm Druck.

Gefunden :	Berechnet für $C_{22}H_{18}O_5$ — CO :
7,72 % CO	7,73 % CO

Das im Azotometer angesammelte Gasvolumen betrug 18,8 ccm. Zur Bestimmung der nie fehlenden beigemengten geringen Luftmenge wurde das Gas in ammoniakalische Kupferchlorürlösung übergedrückt, die es bis auf einen Rest von 0,9 ccm absorbierte. Dieser Rest ist als Stickstoff zu betrachten, dessen Volumen einer Luftmenge von rund 1,1 ccm entspricht. Dieselbe wurde von den obigen 18,8 ccm in Abzug gebracht. In der zwischengeschalteten Bicarbonatlösung konnte keine schweflige Säure nachgewiesen werden.

Das Produkt der Kohlenoxydabspaltung wird auf Seite 45 beschrieben werden.

4-Acetoxy-3-carboxmethyl-triphenylessigsäure,



Zur näheren Charakterisierung der obigen Säure wurde sie acetyliert.

1 g der Säure (Form I) wurde mit 1 g frisch entwässertem und fein gepulvertem Natriumacetat und 5 ccm Essigsäureanhydrid etwa vier Minuten lang gekocht. Nach dem Erkalten wurde die breiige Masse mit kaltem Wasser durchgeschüttelt. Schon nach kurzer Zeit wurde das anfänglich ölig ausgeschiedene Produkt fest. Es wurde dann abfiltriert, mit Wasser gewaschen, auf porösen Ton gestrichen und aus Benzol-Ligroin umkrystallisiert. So wurden farblose, flache, scharfkantige Prismen erhalten, die bei 170° schmelzen. Sie sind bei Zimmertemperatur in Benzol ziemlich leicht löslich, leicht in Eisessig oder Methylalkohol.

Die bei 90° getrocknete Verbindung führte bei der Analyse zu folgenden Zahlen:

0,1315 g Substanz lieferten
0,3427 g Kohlendioxyd und
0,0598 g Wasser.

Gefunden:	Berechnet für $C_{24}H_{20}O_6$:
C 71,07 %	71,28 %
H 5,05 %	4,95 %

Die Analyse zeigt, daß eine Acetylierung des Phenolhydroxydes stattgefunden hat und daß die Carboxylgruppe intakt geblieben ist. Letzteres war nicht ohne weiteres anzunehmen, nachdem Bistrzycki und F. v. Weber festgestellt hatten [1], daß die analog gebaute Säure von der Formel

beim Kochen mit Essigsäureanhydrid Kohlendioxyd abspaltet. Im vorliegenden Falle ist eine Zersetzung dieser Art ausgeschlossen, denn eine Verbindung von der Formel

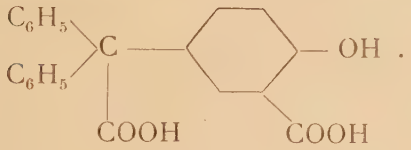
müßte 76,66 % C und 5,55 % H enthalten.

Die Ausbeute an reiner Substanz betrug etwa $^1/_2$ g.

Die eben beschriebene Acetylierung wurde nun mit der Form II der 4-Oxy-3-carboxmethyl-triphenylessigsäure ausgeführt. Dabei wurde ein identisches Acetylprodukt erhalten. Das war vorauszusehen, weil ja, wie Seite 29 erwähnt, die Form I beim Umkrystallisieren aus siedendem Eisessig in die Form II übergeht.

[1] Vergl. v. Weber, Inaugural-Dissert., Freiburg (Schweiz), 1905, S. 27.

4-Oxy-3-carboxyl-triphenylessigsäure,



Nun wurde die Estersäure I zur entprechenden Dicarbonsäure verseift.

2 g der Säure (Form I) werden mit 20 ccm verdünnter Kalilauge (von etwa 15 %) 20 Minuten gekocht. Die schwach gelblich gefärbte, erkaltete Lösung wird mit verdünnter Salzsäure übersättigt. Es fällt ein weißer, gut filtrierbarer Niederschlag aus, der abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und auf porösem Porzellan getrocknet wird. Beim Umkrystallisieren aus Methylalkohol + Wasser liefert die Verbindung farblose, mikroskopische, vierseitige, abgestumpfte Prismen. Das Produkt schmilzt von 240° an unter Zersetzung und Braunfärbung. Schon lange vorher färbt es sich gelb. Es ist schon in kaltem Methylalkohol oder Äther sehr leicht löslich, sehr wenig dagegen in kochendem Benzol und noch weniger in siedendem Wasser. Die Verbindung kann auch aus Äther + Ligroin krystallisiert werden.

Zur Analyse wurde sie bei 90° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

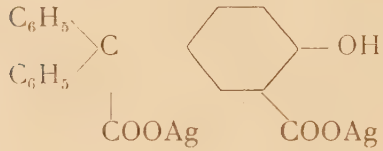
0,1527 g Substanz lieferten
0,4063 g Kohlendioxyd und
0,0682 g Wasser.

Gefunden :	Berechnet für $C_{21}H_{16}O_5$:
C 72,56 %	72,41 %
H 4,96 %	4,59 %

Die Ausbeute an reinem Produkt betrug 1,5 g.

Versuche, die Carboxylgruppe des Essigsäurerestes in Form von Kohlendioxyd durch Erhitzen abzuspalten, führten nicht zum Ziel, insofern sich aus der erhaltenen tiefbraunen (!) Schmelze kein krystallisiertes Produkt erhalten ließ.

Disilbersalz,



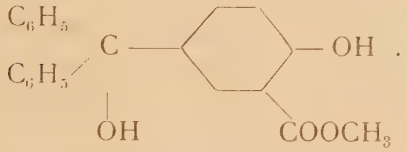
Ein kleiner Teil der vorstehend beschriebenen Dicarbonsäure wurde in wenig Ammoniak gelöst, das überschüssige Ammoniakgas durch Einleiten eines kohlendioxydfreien Luftstromes vertrieben und zu der filtrierten Lösung Silbernitratlösung in geringem Überschuß zugesetzt. Der ausfallende weiße Niederschlag wurde auf abgeriebenem porösen Ton getrocknet, der zuvor mit Äther abgespült war. Das im Vakuum getrocknete, alsdann im Porzellantiegel verglühte Salz ergab aus

0,1100 g Substanz
0,0420 g Silber.

Gefunden :	Berechnet für $C_{21}H_{14}O_5Ag_2$:
Ag 38,18 %	38,43 %

Damit ist bewiesen, daß die obige Säure zweibasisch ist.

4-Oxy-3-carboxmethyl-triphenylcarbinol,



2 g der 4-Oxy-3-carboxmethyltriphenylessigsäure — es ist gleichgültig ob man Form I oder II verwendet — werden in einem Erlenmeyerkolben mit 20 ccm konzentrierter Schwefelsäure übergossen. Es tritt sofort starke Kohlenoxydentwicklung ein, und die Säure geht allmählich in Lösung. Zur Vollendung der Reaktion erwärmt man auf dem Wasserbade auf etwa 50° bis zum Aufhören der Gasentwicklung. Die Lösung nimmt eine orangegelbe Färbung an, die ein Stich ins Grünliche aufweist. Man läßt nun die Mischung erkalten und gießt sie in Wasser. Es fällt hierbei ein schwach gelblich gefärbter, käsiger Niederschlag aus. Man sammelt ihn, digeriert ihn kurze Zeit mit kalter verdünnter Sodalösung, — um freie Carbonsäure, die durch Verseifung der Estergruppe entstanden sein könnte, zu entfernen — wäscht wieder mit Wasser aus und trocknet ihn auf Ton. Aus Eisessig + Wasser umkrystallisiert, wird er in

Form von farblosen, flachen, prismatischen Nädelchen erhalten, die bei 132—133° unter Gelbfärbung schmelzen. Sie sind sehr leicht löslich in Methylalkohol, Äther, Benzol, Eisessig und zwar schon in der Kälte, ziemlich leicht sogar in kochendem Ligroin, woraus beim Erkalten büschelförmig angeordnete Nädelchen auskrystallisieren. Die Eisessiglösung färbt sich auf Zusatz eines Tropfens rauchender Salzsäure grünlichgelb.

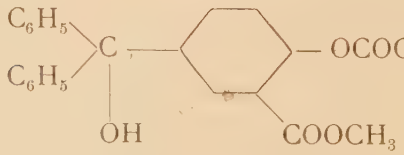
Die Ausbeute an Rohprodukt ist quantitativ. Die zur Analyse bestimmte Substanz wurde im Vakuum über Natronkalk getrocknet.

I. 0,1337 g Substanz lieferten
0,3705 g Kohlendioxyd und
0,0674 g Wasser.

II. 0,1352 g Substanz lieferten
0,3739 g Kohlendioxyd und
0,0669 g Wasser.

	Gefunden:		Berechnet für $C_{21}H_{18}O_4$:
	I.	II.	
C	75,57 %	75,42 %	75,44 %
H	5,60 %	5,49 %	5,38 %

4-Acetoxy-3-carboxmethyl-triphenylcarbinol,



Das obige Carbinol wurde nun — wie üblich —

in der Seite 41 geschilderten Weise der Acetylierung unterworfen.

Das zunächst in Form eines dicken Öles erhaltene Produkt wird bei 24-stündigem Stehen allmählich fest. Es wird dann erst mit Wasser gut ausgewaschen, darauf mit kalter, sehr verdünnter Sodalösung verrieben, abermals mit Wasser ausgewaschen und auf porösem Ton getrocknet. Aus Eisessig + Wasser krystallisiert es in farblosen, mikroskopischen, flachen Prismen, aus Benzol-Ligroin in rhombenförmigen Täfelchen vom Schmelzpunkt 149°. Es ist ziemlich leicht löslich in kaltem Benzol, leicht auch in Chloroform, aus welchem es nach Zusatz von Ligroin gut auskrystallisiert.

Die bei 80° getrocknete Verbindung führte bei der Analyse zu folgenden Zahlen :

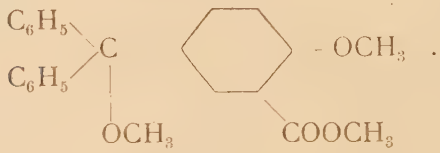
0,1344 g Substanz gaben
0,3617 g Kohlendioxyd und
0,0666 g Wasser.

Gefunden :	Berechnet für $C_{23}H_{20}O_5$:
C 73,39 %	73,40 %
H 5,50 %	5,31 %

Beim Acetylieren hat keine Verseifung der Estergruppe stattgefunden: Das Produkt ist nämlich in verdünnter Sodalösung unlöslich geblieben. Es ist nicht überraschend, daß nur eine Acetylgruppe eingetreten ist; es entspricht vielmehr vielfacher Erfahrung, daß das Carbinolhydroxyl des Triphenyl-

carbinols unter den angegebenen Bedingungen nicht acetyliert wird; dagegen läßt es sich, wie gleich gezeigt werden soll, alkylieren.

4-Methoxy-3-carboxmethyl-triphenylcarbinmethyläther,



2,2 g 4-Oxy-3-carboxmethyl-triphenylcarbinol wurden mit 4,2 g Methyljodid, 1,5 g festem Kaliumhydroxyd und 10 ccm Methylalkohol im geschlossenen Rohre 4 Stunden im Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Rohr geöffnet, wobei der größte Teil des Reaktionproduktes sich krystallinisch ausschied. Er wurde abfiltriert und das Filtrat zur Gewinnung des Restes auf dem Wasserbad zur Trockene verdampft. Der Rückstand wurde mit Wasser verrieben, um das Kaliumjodid zu lösen, abfiltriert, auf Ton getrocknet und mit der Hauptmenge aus Methylalkohol umkrystallisiert. So erhielt man nach vorsichtigem Zusatz von Wasser farblose, abgestumpfte, flache Prismen oder sechsseitige Täfelchen, die nach kurz vorhergehendem Erweichen bei 146—147° schmelzen. Einen schärferen und etwas höheren Schmelzpunkt besaß eine aus Ligroin krystallisierte Probe, nämlich 148—149°. Die Substanz ist in kochendem Methylalkohol ziemlich löslich.

Zur Verbrennung wurde sie bei 80° getrocknet.

0,1377 g Substanz gaben
0,3839 g Kohlendioxyd und
0,0806 g Wasser.

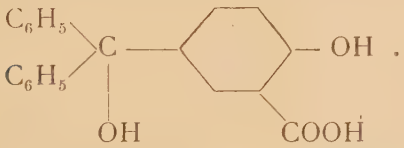
	Gefunden :	Berechnet für $C_{23}H_{22}O_4$:
C	76,04 %	76,24 %
H	6,50 %	6,07 %

Ein Dimethylprodukt,

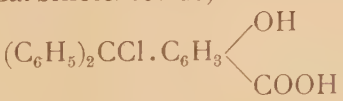
$$(C_6H_5)_2C(OH).C_6H_3(OCH_3)COOCH_3 = C_{22}H_{20}O_4,$$

würde 75,85 % C und 5,74 % H enthalten, ist also der Analyse nach weniger wahrscheinlich.

4-Oxy-triphenylcarbinol-3-carbonsäure,



1 g 4-Oxy-3-carboxmethyltriphenylcarbinol (S. 45) wird in einem Rundkölbchen mit 10 ccm verdünnter (etwa 15 %iger) Kalilauge 20 Minuten in gelindem Sieden erhalten. Nach dem Erkalten wird die schwach gelblich gefärbte Lösung mit verdünnter Salzsäure übersättigt. Es fällt ein orange gefärbter Niederschlag aus, dessen Färbung wohl durch die Bildung geringer Mengen des Carbinolchlorids,



bedingt ist. Er wird abfiltriert, auf Ton getrocknet und aus Benzol-Ligroin umkrystallisiert. So erhält man farblose, scharfkantige, nahezu rechtwinkelige Täfelchen, die nach vorhergehender Gelbfärbung bei etwa 143° sintern und sich bei ungefähr 155°, öfters auch schon etwas vorher, z. B. bei 151—152° zersetzen, wobei eine blutrote Schmelze erhalten wird. In der Siedehitze ist die Verbindung ziemlich löslich in Benzol. Auch in kaltem Chloroform löst sie sich ziemlich leicht. Sehr leicht löslich ist sie in kaltem Aceton. Die Benzollösung färbt sich beim Kochen gelb (Anhydrisieruug ?).

Die Analyse des im Vakuum getrockneten Produktes ergab aus :

I. 0,1359 g Substanz
0,3748 g Kohlendioxyd und
0,0627 g Wasser.

II. 0,1403 g Substanz
0,3860 g Kohlendioxyd und
0,0676 g Wasser.

	Gefunden :		Berechnet für $C_{20}H_{16}O_4$:
	I.	II.	
C	75,21 %	75,03 %	75,00 %
H	5,12 %	5,35 %	5,00 %

4-Oxy-triphenylmethan-3-carbonsäure,

Der dem vorstehenden Carbinol entsprechende Methankörper läßt sich leicht folgendermaßen darstellen :

1 g der 4-Oxy-triphenylcarbinol-3-carbonsäure wird mit 2 g geraspeltem Zink und 20—30 ccm Eisessig 2—3 Stunden lang am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Die zuerst auftretende dunkelbraunrote Färbung verschwindet nach etwa einer Stunde ; die Flüssigkeit erscheint dann völlig farblos. Die Reduktion ist jedoch erst dann vollendet, wenn eine kleine Probe der Lösung, mit rauchender Salzsäure erwärmt, keine Gelbfärbung mehr erkennen läßt. Ist dies der Fall, so gießt man die Flüssigkeit vom Zink ab und läßt sie erkalten. Durch Eingießen derselben in kaltes Wasser fällt der Methankörper in weißen Krystallflocken aus. Aus Eisessig + Wasser umkrystallisiert, werden sie in Form von mikroskopischen, farblosen, flachen Prismen oder Täfelchen erhalten, die bei 192 $^1/_2$—193 $^1/_2$° schmelzen. Sie sind leicht löslich in kaltem Äthylalkohol, ebenso in Eisessig, ähnlich in Benzol. Die kalte Eisessiglösung färbt sich auf Zusatz von konzentrierter Salzsäure nicht. Die Ausbeute ist quantitativ.

Zur Analyse wurde die Verbindung bei 90° getrocknet.

0,1698 g Substanz gaben
0,4926 g Kohlendioxyd und
0,0815 g Wasser.

Gefunden :	Berechnet für $C_{20}H_{16}O_3$:
C 79,11 %	78,94 %
H 5,33 %	5,26 %

Versuche zur Darstellung von p-Fuchson-chin.-m-Carbonsäure [1]. (7,7-Diphenylchinomethan-2-carbonsäure),

Man bringt eine abgewogene Menge der analysentrockenen 4-Oxy-triphenylcarbinol-3-carbonsäure in ein Reagenzglas und verschließt es mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen, der ein Gaszu- und ein Gasableitungsrohr trägt. Mittels eines langsamen Stromes trockener Luft wird die feuchte Luft aus dem Apparat verdrängt. Wenn dies geschehen, erhitzt man das Reagenzglas im Schwefelsäurebade langsam bis zum Schmelzpunkt der Substanz (155°). Sogleich beginnt eine stürmische Gasentwicklung. Der entweichende Wasserdampf wird in einem gewogenen Chlorcalciumrohr aufgefangen. Nach und nach steigert man die Temperatur bis auf 200°. Während des

[1] Benennung nach v. Baeyer und Villiger, Ber. d. D. chem. Ges. **37**, 2856 (1904).

(im ganzen etwa $2\frac{1}{2}$-stündigen) Erhitzens wird ein schwacher, trockener Luftstrom beständig durch den Apparat geleitet.

1,2820 g Substanz lieferten
0,0740 g Wasser.

Gefunden :	Berechnet für $C_{20}H_{16}O_4 - H_2O$:
H_2O 5,77 %	5,62 %

Die erstarrte Schmelze ist braunrot und zeigt schwachen Kantharidenglanz. Beim Zerreiben gibt sie ein orangerotes Pulver, das unscharf zwischen 120 und 127° schmilzt. Da es nicht gelang die Schmelze in krystallisiertem Zustande zu erhalten (siehe unten), so wurde sie direkt analysiert :

I. 0,1914 g Substanz gaben
0,5714 g Kohlendioxyd und
0,0876 g Wasser.

II. 0,2234 g Substanz gaben
0,6674 g Kohlendioxyd und
0,1074 g Wasser.

	Gefunden :		Berechnet für $C_{20}H_{14}O_3$:
	I.	II.	
C	81,42 %	81,47 %	79,47 %
H	5,08 %	5,34 %	4,63 %

Diese Zahlen befriedigen keineswegs.

Um aus der Schmelze ein reineres Produkt zu gewinnen, wurde sie in trockenem Benzol aufgenommen. Die erhaltene braunrote Lösung versetzte

man mit trockenem Äther und fügte sehr vorsichtig Ligroin hinzu, wobei sich die Verbindung in orangeroten Flocken abschied. Sie wurde rasch abfiltriert und zuerst im Vakuum dann bei 80° getrocknet, indem man sich bemühte, den Zutritt von Luftfeuchtigkeit nach Möglichkeit auszuschließen, da die Verbindung sonst wieder Wasser aufnimmt.

Zwei Verbrennungen führten jetzt zu folgenden Ergebnissen:

I. 0,1316 g Substanz gaben
0,3877 g Kohlendioxyd und
0,0634 g Wasser.

II. 0,1520 g Substanz gaben
0,4470 g Kohlendioxyd und
0,0582 g Wasser.

	Gefunden:		Berechnet für $C_{20}H_{14}O_3$:
	I.	II.	
C	80,34 %	80,20 %	79,47 %
H	5,35 %	4,25 %	4,63 %

Diese Resultate sind, wie man sieht, besser, aber noch nicht annehmbar.

Der zu hohe Kohlenstoffgehalt läßt sich vielleicht dadurch erklären, daß bei der hohen Temperatur die Carboxylgruppe nicht intakt geblieben ist, sondern teilweise Kohlendioxyd abgespalten hat. Das dabei eventuell gebildete p-Fuchson, $C_{19}H_{14}O$, enthält nämlich 88,37 % C und 5,42 % H. Es wurde deshalb die Wasserabspaltung nun bei niedrigerer Temperatur ausgeführt: 1 g der fein gepulverten Carbinolsäure

wurde auf einem Uhrglas ausgebreitet und im Trockenschrank bei 130° bis zur Gewichtskonstanz erhitzt, was 2 (Arbeits-)Tage erforderte. Die so erhaltene Schmelze besitzt in dünner Schicht eine bräunliche Orangefarbe. Zu Pulver verrieben, erscheint sie ähnlich gefärbt wie die Mennige, doch etwas dunkler und bräunlicher. Sie wurde, wie oben angegeben, gereinigt.

Analyse des im Vakuum getrockneten, übrigens schwer verbrennbaren Körpers:

0,2422 g Substanz gaben
0,7000 g Kohlendioxyd und
0,1144 g Wasser.

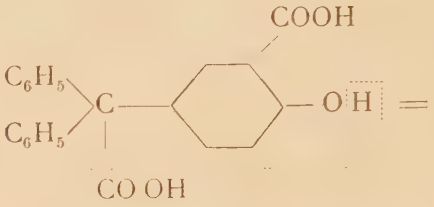
Gefunden:	Berechnet für $C_{20}H_{14}O_3$:
C 78,82 %	79,47 %
H 5,24 %	4,63 %

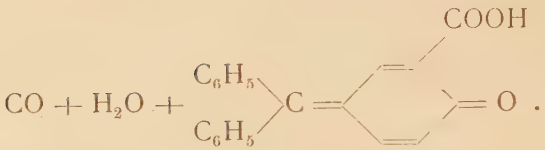
Diese Zahlen deuten daraufhin, daß jetzt keine Kohlendioxydabspaltung stattgefunden hat, und daß ein nahezu reines Chinoid vorliegt, das indessen noch einwenig des Oxycarbinols enthält, sei es, daß letzteres unter den gewählten Bedindungen nicht vollständig anhydrisiert wurde, sei es (was wahrscheinlicher ist), daß das Chinoid beim Lösen und Wiederausfällen wieder etwas Wasser aufgenommen hatte.

Schließlich sei ein Versuch erwähnt, die Chinomethancarbonsäure direkt aus der 4-Oxy-3-carboxytriphenylessigsäure darzustellen. Bistrzycki[1] nimmt

[1] Privatmitteilung.

nämlich an, daß beim Lösen dieser tertiären Säure und ihrer Analoga in konzentrierter Schwefelsäure neben der Kohlenoxydabspaltung zugleich eine innere Anhydrisierung stattfindet :





Wird die Schwefelsäurelösung des Chinoids in Wasser gegossen, so werden die Elemente eines Moleküls Wasser addiert und an Stelle des Chinoides wird ein Oxycarbinol erhalten. Es wurde nun versucht, diese Wasseraddition dadurch zu vermeiden, daß die Schwefelsäurelösung auf fein verteiltes Eis vorsichtig aufgetropft wurde. Der ausfallende orange gefärbte Niederschlag wurde rasch abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Leider erwies er sich doch nicht als das gesuchte Chinoid, sondern als die entsprechende Oxytriphenylcarbinolcarbonsäure.

Im Anschluß an die Versuche zur Anhydrisierung der 4-Oxy-triphenylcarbinol-3-carbonsäure sei einiger Versuche gedacht zur Überführung des entsprechen-

den Methylesters (4-Oxy-triphenylcarbinol-3-carbonsäuremethylester) in ein Chinoid. Auch sie führten nicht zum Ziele. Es verdient indessen hervorgehoben zu werden, daß bei einer quantitativen Wasserabspaltung, die unter den Seite 52 angegebenen Bedingungen ausgeführt wurde — 2 ½-stündiges Erhitzen auf 180—200° — nur die einem halben Molekül entsprechende Menge Wasser abgespalten wurde, was auf die Bildung eines chinhydronartigen Semianhydrids (vergleiche Seite 16) hindeutet.

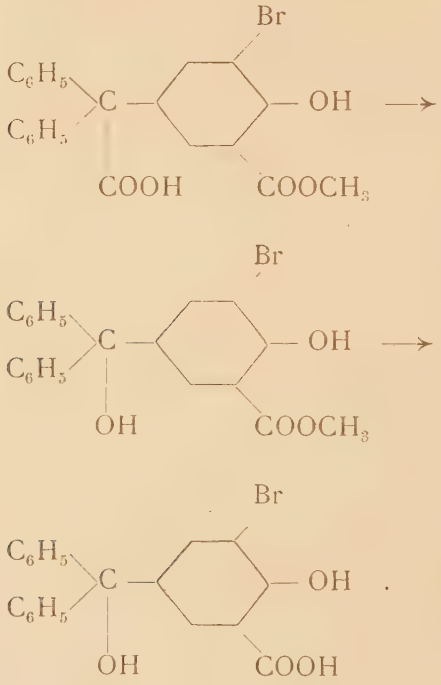
1,2216 g Substanz lieferten
0,0322 g Wasser.

Gefunden :	Berechnet für $C_{21}H_{18}O_4 - \frac{1}{2}H_2O$:
H_2O 2,63 %	2,69 %

Auch hier glückte es nicht, ein einheitliches Produkt zu isolieren.

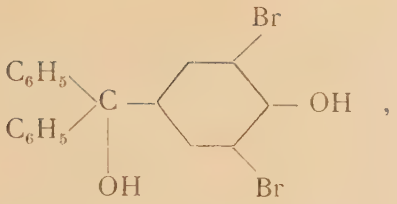
Endlich wurden Versuche angestellt, den 4-Oxy-triphenylcarbinol-3-carbonsäuremethylester (S. 42), sowie den 4-Methoxy-triphenylcarbinmethyläther-3-carbonsäuremethylester (S. 48) in Carbinolchloride überzuführen, indem in ätherische Lösungen jener Verbindungen trockenes Salzsäuregas eingeleitet wurde. Aus den erwarteten Carbinolchloriden sollte Salzsäure, bezw. Methylchlorid abgespalten werden, um zu chinoiden Körpern zu gelangen. Aber die Chlorprodukte erwiesen sich als so empfindlich, daß sie nicht isoliert werden konnten.

Um auf die Reindarstellung von chinoiden Carbonsäuren nicht ganz verzichten zu müssen, wurde jetzt die Darstellung und Anhydrisierung einer bromierten Oxycarbinolcarbonsäure angestrebt, indem die 4-Oxy-3-carboxmethyl-triphenylessigsäure zunächst bromiert, dann der Kohlenoxydabspaltung unterworfen und endlich verseift wurde:



Es war nach den früheren Erfahrungen von Auwers und Schröter[1] beim m_2-Dibrom-p-oxytriphenylcarbinol,

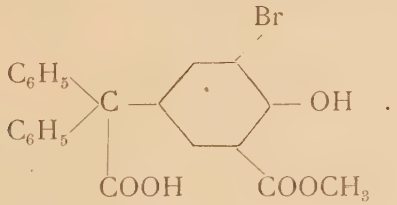
[1] Ber. d. D. chem. Ges. **36,** 3238 (1903).



zu erwarten, daß die obige bromierte Oxycarbinolcarbonsäure ein leichter isolierbares Chinoid liefern würde als die analoge nicht bromierte Säure.

Die Voraussicht hat sich in erfreulicher Weise auch bestätigt.

4-Oxy-3-carboxmethyl-5-brom-triphenylessigsäure,



1 g der fein gepulverten 4-Oxy-3-carboxmethyl-triphenylessigsäure (Form I oder II) wird in einem kleinen Erlenmeyerkolben in wenig Chloroform gelöst und nach und nach mit 0,6 g Brom (1 1/4 Mol.) versetzt. Die Reaktion verläuft in der Kälte langsam und die Bromwasserstoffentwicklung ist träge. Sie kann durch Einstellen des Kölbchens in Wasser von 50° beschleunigt werden. Man bringt die Flüssigkeit nach Beendigung der Reaktion in eine Krystallisierschale und läßt das Chloroform verdunsten. An den

Wandungen scheiden sich Krystalle ab, die durch anhaftende Mutterlauge gelblich gefärbt sind. Sie werden auf Ton abgepreßt und aus Eisessig unter Zusatz von wenig Wasser oder aus Methylalkohol + Wasser umkrystallisiert. Aus beiden Lösungsmitteln erhält man farblose, mikroskopische, zu Büscheln vereinigte, sechsseitige Prismen vom Schmelzpunkt 210—211°. Sie erwiesen sich als leicht löslich in kaltem Methylalkohol, Benzol oder Äther, etwas weniger leicht in Eisessig. In reiner konzentrierter Schwefelsäure lösen sie sich anfänglich mit orangegelber, schwach grünlicher Färbung, die allmählich, rasch beim Erwärmen dunkler wird.

Nach dem Trocknen bei 100° lieferte das Produkt bei der Brombestimmung (nach Carius) folgendes Resultat:

0,2007 g Substanz gaben
0,0860 g Silberbromid.

Gefunden:	Berechnet für $C_{22}H_{17}O_5Br$:
Br 18,18 %	18,14 %

Wie die Analyse zeigt, und wie zu erwarten war, ist nur ein Bromatom eingetreten. Es unterliegt keinem Zweifel, daß dieses die zweite freie Orthostellung zum Phenolhydroxyl aufgesucht hat.

Die Ausbeute betrug 0,8 g an reinem Produkt.

Bei einem Versuche, die Bromierung in größerem Maßstabe durchzuführen, stellten sich Schwierigkeiten ein, weshalb die für die weitere Untersuchung notwendige Menge durch wiederholte Bromierungen von je 1 g der Säure gewonnen wurde.

Quantitative Kohlenoxydabspaltung.

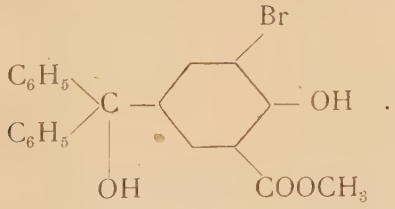
Die Kohlenoxydabspaltung wurde in derselben Weise wie bei der entsprechenden nicht bromierten Säure (S. 39) ausgeführt. Auch bei diesem Körper wird die Hauptmenge des Kohlenoxyds schon bei gewöhnlicher Temperatur entwickelt, ohne daß sich Schwefeldioxyd bildet. Die zwischengeschaltete Natriumbicarbonatlösung entfärbte einen Tropfen hinzugesetzter verdünnter Jodjodkalium-Lösung nicht.

0,2480 g Substanz gaben nach Abzug der beigemengten Luft (Seite 40) 14,9 ccm feuchtes Kohlenoxyd bei 18° und 720 mm Druck.

Gefunden :	Berechnet für $C_{22}H_{17}O_5Br - CO$:
CO 6,56 %	6,35 %

Wird die Schwefelsäurelösung nach dem Erkalten in Wasser gegossen, so fällt das gebildete Carbinol aus.

4-Oxy-3-carboxmethyl-5-bromtriphenylcarbinol,



Der aus einer größeren Menge der Säure (2—3 g) auf die eben beschriebene Weise durch Eingießen

einer schwefelsauren Lösung in Wasser erhaltene voluminöse Niederschlag ist schwach gelblich gefärbt. Er wird gesammelt und auf Ton getrocknet. Aus Eisessig krystallisiert er auf Zusatz von etwas Wasser in farblosen, mikroskopischen, zu Bündeln vereinigten, flachen Prismen vom Schmelzpunkt 102—104°. Schon vor dem Schmelzen färbt sich die Substanz gelb, beim Schmelzen orange. Offenbar geht sie dabei teilweise — ähnlich wie das p-Oxy-triphenylcarbinol — in ein chinoides Anhydrid über. So erklärt es sich auch, daß der Schmelzpunkt nicht scharf ist.

Die Verbindung löst sich in kaltem Eisessig farblos auf. Beim Erwärmen wird die Lösung gelb, ebenso bei Zusatz von rauchender Salzsäure. In kaltem Eisessig ist der Körper ziemlich löslich, viel leichter in kaltem Äther oder Benzol. Von kalter normaler Kalilauge wird er sofort aufgenommen, dagegen nicht von $^1/_2$-normaler Natriumbicarbonatlösung.

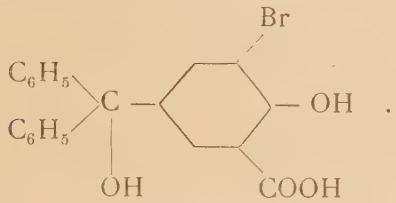
Die zur Analyse bestimmte Substanz wurde im Vakuum getrocknet.

0,1658 g Substanz gaben
0,0740 g Bromsilber.

Gefunden:	Berechnet für $C_{21}H_{17}O_4Br$:
Br 18,99 %	19,37 %

Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

4-Oxy-5-brom-triphenylcarbinol-3-carbonsäure,



1 g Bromcarbinolester wird mit 10 ccm verdünnter Kalilauge (von etwa 15 %) eine halbe Stunde gekocht. Man läßt erkalten und übersättigt die schwach gelblich gefärbte Lösung, aus der sich ein Teil des entstandenen Kaliumsalzes krystallisiert ausgeschieden hat, ohne letzteres abzufiltrieren, mit verdünnter Salzsäure. Es fällt ein orange gefärbter Niederschlag aus, der, abfiltriert und auf Ton getrocknet, fast farblos wird. Vermutlich beruht die Färbung auf der Bildung eines Carbinolchlorids. Die aus Eisessig + Wasser gewonnenen farblosen Prismen beginnen von ungefähr 100° an sich zu färben, erst gelblich, schließlich dunkel orangerot und schmelzen unter geringer Gasentwicklung (Wasserdampf) und tief braunroter Färbung bei 257°. Einige Grade höher nimmt die Gasentwicklung zu. Dieser Schmelzpunkt ist identisch mit dem des Chinoids. Allem Anscheine nach schmilzt das Carbinol nicht als solches, sondern geht vor dem Schmelzen in das Chinoid über, um schließlich als letzteres zu schmelzen.

Pulvert man die Substanz unter kräftigem Druck, so färbt sie sich rötlich. Wahrschein-

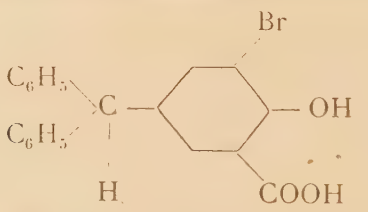
lich findet dabei eine teilweise Anhydrisierung statt zu dem entsprechenden nachstehenden chinoiden Körper, bewirkt durch die Reibungswärme. Das Gleiche dürfte für die Gelbfärbung gelten, welche sich einstellt, wenn die farblose Substanz mit Benzol gekocht wird, in dem sie zunächst ziemlich schwer löslich ist. Allmählich kommt eine Lösung zustande, die intensiv orange gefärbt ist, wie eine gleich konzentrierte Lösung des zugehörigen Chinoids. Auch beim Kochen mit reinem Chloroform, in dem die Substanz an sich schwer löslich ist, tritt Gelbfärbung ein.

Die Verbindung wurde im Vakuum getrocknet und analysiert.

0,1875 g Substanz gaben
0,4104 g Kohlendioxyd und
0,0681 g Wasser.

Gefunden :	Berechnet für $C_{20}H_{15}O_4Br$:
C 59,70 %	60,15 %
H 4,03 %	3,75 %

4-Oxy-5-brom-triphenylmethan-3-carbonsäure,



Die Reduktion des Carbinols wurde in derselben Weise, wie auf Seite 51 beschrieben, ausgeführt. Das

Umkrystallisieren geschah aus Eisessig + Wasser. Dabei wurden farblose Blättchen erhalten, die bei 187 ½—189° unter geringer Braunfärbung schmelzen. Bei höherer Temperatur (etwa 220°) beginnt eine Gasentwicklung in der Schmelze. Die Verbindung ist schon in der Kälte sehr leicht löslich in Eisessig, Methylalkohol, Benzol und Äther. Die farblose Lösung der Substanz in Eisessig bleibt auch auf Zusatz von konzentrierter Salzsäure ungefärbt. Beim gelinden Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht eine gelbliche Lösung.

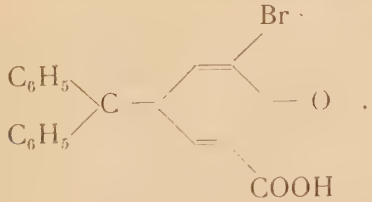
Zur Verbrennung wurde das Produkt bei 90° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0,1683 g Substanz gaben
0,3870 g Kohlendioxyd und
0,0620 g Wasser.

Gefunden :	Berechnet für $C_{20}H_{15}O_3Br$:
C 62,71 %	62,66 %
H 4,09 %	3,91 %

Die Ausbeute an reinem Produkt beträgt aus 1 g Carbinol etwa 0,7 g.

7,7-Diphenyl-6-brom-chinomethan-2-carbonsäure,



1 g der Seite 63 beschriebenen, fein zerriebenen

Oxycarbinolsäure wird auf einem Uhrglas verteilt und im Trockenschrank bei 130—140° bis zum konstanten Gewicht erhitzt. Das Produkt färbt sich nach und nach intensiv orangerot. Man läßt es im Vakuum erkalten und löst es in trockenem Chloroform. Die orangengelbe Lösung wird nun vorsichtig mit Ligroin versetzt, wobei sich die Verbindung krystallisiert ausscheidet. Sie wird rasch abfiltriert, zwischen Filtrierpapier von der Mutterlauge abgepreßt und im Vakuum getrocknet. Das Produkt besteht aus länglichen, meist zu Aggregaten vereinigten Täfelchen, die unter dem Mikroskop orangegelb erscheinen. Als Pulver ist es tief orangerot gefärbt, sehr ähnlich dem roten Quecksilberjodid, aber etwas dunkler (bräunlicher). Nach dem Trocknen bei 100° zeigte die Verbindung den Schmelzpunkt 256—257°, und ihre Analyse führte zu folgenden Zahlen :

0,1681 g Substanz gaben
0,3880 g Kohlendioxyd und
0,0535 g Wasser.

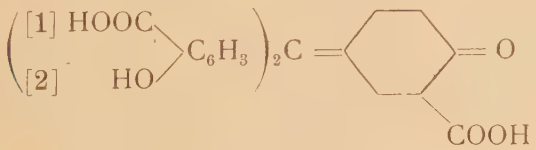
Gefunden :	Berechnet für $C_{20}H_{13}O_3Br$:
C 62,94 %	62,99 %
H 3,53 %	3,41 %

Das Chinoid löst sich in normaler Kalilauge bei Zimmertemperatur farblos auf. Aus der Lösung fällt auf Zusatz von verdünnter Essigsäure kein Niederschlag aus, wohl aber ein farbloser nach Zugabe von Salzsäure. Derselbe verhält sich, wie zu erwarten, bei der Feststellung des Schmelzpunktes, wie das

Carbinol. In kaltem Eisessig ist das Chinoid ziemlich schwierig löslich, schwerer noch in kaltem wasserfreiem Methylalkohol. Beim kurzen Kochen mit letzterem Lösungsmittel entsteht eine farblose Lösung. Auch von verdünntem Ammoniakwasser wird das Chinoid farblos aufgelöst.

Die Ausbeute ist ziemlich befriedigend. 1 g Carbinol liefern 0,5 g reines Chinoid.

Die vorliegende bromierte Chinomethancarbonsäure zeigt also, ähnlich wie andere einfachere Chinomethane, das Bestreben, in das ungefärbte Carbinol (bezw. Derivate desselben) zurückzugehen. Das verdient hervorgehoben zu werden mit Rücksicht auf den analogen Aurinfarbstoff, den die Firma J. R. Geigy in Basel aus Formaldehyd und Salicylsäure erhalten hat, das sogenannte Chromviolett [1] (Chromrubin von Baeyer und Co.):

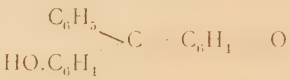


Dieser Beizenfarbstoff besitzt, soweit bekannt, keine ausgesprochene Neigung sich in das entsprechende Carbinol zu verwandeln. Das Gleiche wird allgemein für das Aurin angenommen. In diesen Fällen scheint also das Chinoid beständiger zu sein, als das zugehörige Oxycarbinol, während beim p-Oxy-

[1] D. P. 49970 vom Jahre 1889. Vergl. Ber. d. D. chem. Ges. **23**, R., 163 (1890).

triphenylcarbinol und beim p_2-Dioxy-triphenylcarbinol (Benzaurin) das Umgekehrte der Fall ist. Diese merkwürdige Verschiedenheit bedarf noch der genaueren experimentellen Feststellung und theoretischen Deutung [1].

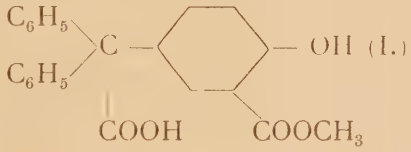
[1] Vergl. die während des Druckes dieser Arbeit erschienenen Bemerkungen A. v. Baeyer's über die verschiedene Beständigkeit der drei Oxyfuchsone von der Formel



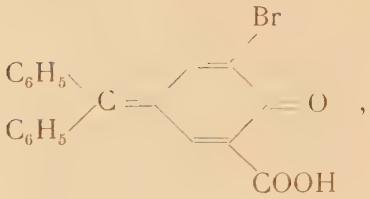
gegen Alkali. Zeitschr. für angew. Chem. **1906,** 1290.

Zusammenfassung.

In der vorliegenden Arbeit ist festgestellt worden, daß Benzilsäure und Salicylsäureester sich unter Vermittlung von Zinntetrachlorid leicht kondensieren lassen. Das erhaltene Produkt von der Formel



spaltet, in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, leicht und quantitativ Kohlenoxyd ab, wie alle analogen Substitutionsprodukte der Triphenylessigsäure. Der gebildete p-Oxy-triphenylcarbinolcarbonsäuremethylester anhydrisiert sich nach der Verseifung sehr leicht zu dem entsprechenden Chinoid, dessen Reindarstellung aber wegen seiner Neigung zur Rückbildung des Oxycarbinols große, nicht völlig überwundene Schwierigkeiten bot. Stellt man aus der obigen Estersäure der Formel I ein Monobromderivat dar, so läßt sich aus diesem in analoger Weise eine bromierte Chinomethancarbonsäure erhalten :



die leichter in reinem Zustande gewonnen werden kann, aber auch noch zur Wasseraddition unter Rückbildung des Oxycarbinols neigt.

Die erstgenannte Estersäure (Formel I) vom Schmelzpunkt 167° geht beim Schmelzen oder Kochen mit Eisessig in ein Produkt vom Schmelzpunkt 202° über. Die genauere Untersuchung der beiden verschieden schmelzenden Formen hat zur Feststellung chemischer Verschiedenheiten nicht geführt, so daß das gegenseitige Verhältnis beider Modifikationen noch aufzuklären bleibt.

Lebenslauf.

Am 23. August 1880 wurde ich, August Landtwing, in Zug (Schweiz) als Sohn des Landwirts Karl Jos. Landtwing und seiner Gattin Bertha, geb. Sidler, geboren. Ich gehöre der katholischen Konfession an. Nachdem ich die Volksschule und die Kantonsschule meiner Vaterstadt besucht hatte, wurde ich auf Grund des Maturitätszeugnisses von letzterer Anstalt im Oktober 1900 am Eidgenössischen Polytechnikum in Zürich immatrikuliert, wo ich mich dem Studium der Chemie widmete. Im April 1904 siedelte ich an die Universität Freiburg i. d. Schweiz über. Nach Fertigstellung meiner Dissertation bestand ich hier am 17. Juli 1906 das mündliche Doktorexamen.

Ich besuchte die Vorlesungen und Übungen folgender Herren Professoren :

In Zürich : Bamberger, Gnehm, Grubenmann, Hartwich, Keller, Lorenz, Lunge, Pernet (†), Roth, Rudio, Treadwell, Weber.

In Freiburg : Baumhauer, Bistrzycki, de Girard, v. Kowalski.

Allen meinen hoch verehrten Lehrern spreche ich meinen besten Dank aus.

Freiburg (Schweiz). — St. Paulusdruckerei.